

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月12日
Date of Application:

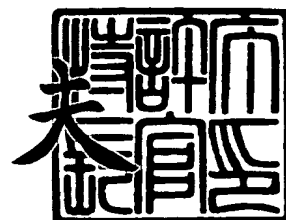
出願番号 特願2002-266472
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-266472]

出願人 四国化成工業株式会社
Applicant(s):

2003年 9月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 P1206

【提出日】 平成14年 9月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A01N 43/64

【発明者】

 【住所又は居所】 徳島県板野郡北島町江尻字内中須 1 番地 四国化成工業株式会社内

 【氏名】 森岡 茂

【発明者】

 【住所又は居所】 徳島県板野郡北島町江尻字内中須 1 番地 四国化成工業株式会社内

 【氏名】 岩崎 好也

【発明者】

 【住所又は居所】 徳島県板野郡北島町江尻字内中須 1 番地 四国化成工業株式会社内

 【氏名】 瀬尾 泰史

【特許出願人】

 【識別番号】 000180302

 【氏名又は名称】 四国化成工業株式会社

 【代表者】 山下 矩仁彦

 【電話番号】 0877-49-4110

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 045399

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 速溶性塩素化イソシアヌル酸成形物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) トリクロロイソシアヌル酸、(b) ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム無水塩、(c) 硫酸マグネシウム及び、(d) 炭酸カルシウムを配合した組成物を加圧成形したことを特徴とする速溶性塩素化イソシアヌル酸成形物。

【請求項 2】 (a) トリクロロイソシアヌル酸 4 0 ~ 5 0 重量%、(b) ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム無水塩 4 0 ~ 5 0 重量%、(c) 硫酸マグネシウム 1 ~ 5 重量%及び、(d) 炭酸カルシウムを 1 ~ 1 0 重量%配合した組成物を加圧成形したことを特徴とする速溶性塩素化イソシアヌル酸成形物。

【請求項 3】 (a) トリクロロイソシアヌル酸の粒子径が $400\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $75\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が 7 0 ~ 9 0 重量%であって、(b) ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム無水塩の粒子径が $600\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $150\sim 450\ \mu\text{m}$ の範囲の粒子の割合が 9 0 重量%以上である請求項 1 または請求項 2 記載の速溶性塩素化イソシアヌル酸成形物。

【請求項 4】 (d) 炭酸カルシウムの粒子径が $15\ \mu\text{m}$ 以下であって、且つ平均粒子径が $3\ \mu\text{m}$ 以下である請求項 1、請求項 2 または請求項 3 のいずれかに記載の速溶性塩素化イソシアヌル酸成形物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、速溶性を有する塩素化イソシアヌル酸成形物に関し、詳しくは水中に浸漬した際に、水中で膨張・崩壊することにより速やかに溶解し、高濃度の活性塩素を供給することができる塩素化イソシアヌル酸成形物である。

該成形物は、遊泳プールにおけるスーパークロリネーションに最適であり、遊泳プール以外であっても高濃度の活性塩素が要求されるところであれば、好適に使用することができる。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

塩素化イソシアヌル酸は、化学的に安定な固体の化合物であって、その取り扱いが容易であり、また水中に溶解させた場合には、加水分解して殺菌性を有する活性塩素を放出し、且つその活性塩素の安定性が優れ殺菌性能が長時間に渡って持続するところから、プール水や汚水、し尿処理施設からの放流水の殺菌消毒剤、また機械装置の冷却水等の殺藻や防藻剤として広く使用されている。

【0003】

このような塩素化イソシアヌル酸化合物としては、トリクロロイソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム及びその水和物、ジクロロイソシアヌル酸カリウム等が代表的なものである。

【0004】

トリクロロイソシアヌル酸は、塩素化イソシアヌル酸化合物の中でも有効塩素含有量が約90%と最も高いが、水に対する溶解度が1.2gと低く、従って溶解速度も遅いので、長期間に渡って少量の活性塩素を供給させる用途には適しているが、使用前のプール水を高濃度の活性塩素で処理を行う、所謂スーパークロリネーションには使用することができない。

【0005】

一方、ジクロロイソシアヌル酸のナトリウム塩またはカリウム塩は、水に対する溶解度が約25gと大きく溶解速度も速いので、高濃度の活性塩素を供給する用途には適しているが、有効塩素含有量が約60%と低く、薬剤の使用量を多くしなければならないという難点がある。

【0006】

このような問題点を改善するために、トリクロロイソシアヌル酸とジクロロイソシアヌル酸のナトリウム塩とを配合した殺菌消毒用錠剤が提案されている（例えば、特開昭51-139628号、同53-136520号公報）。

しかしながら、このような錠剤は吸湿性に富むため、保存中に化学分解を起こし塩素ガスが発生するという問題点がある。また水中に浸漬すると膨張・崩壊はするものの、未だ満足すべき溶解速度が得られていない。

【0007】

また、特開昭54-160730号公報には、トリクロロイソシアヌル酸と崩壊剤としてシアヌル酸アルカリ金属塩を配合した錠剤が提案されている。この錠剤は、保存安定性には優れているものの、未だ満足すべき速溶化が図れておらず、また有効塩素含有量が低いという難点がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の事情に鑑み、水に浸漬した場合の崩壊性に優れ、水に対する溶解速度が速く、高濃度の活性塩素を速やかに供給することができるものであって、且つ保存安定性および成形性に優れた塩素化イソシアヌル酸成形物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、(a) トリクロロイソシアヌル酸、(b) ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム、(c) 硫酸マグネシウム及び、(d) 炭酸カルシウムを配合した組成物からなる成形物を水中に浸漬した場合に、速やかに崩壊および溶解して、短時間で高濃度の活性塩素を生成し得ること、また前記錠剤の保存安定性が改善され、成形性にも優れていることを見出し本発明を完成するに至った。

【0010】

前記の成形物は、各々 (a) トリクロロイソシアヌル酸の配合割合が40～50重量%、(b) ジクロロイソシアヌル酸ナトリウムの配合割合が40～50重量%、(c) 硫酸マグネシウムの配合割合が1～5重量%、(d) 炭酸カルシウムの配合割合が1～10重量%であることが好ましい。

【0011】

また、前記 (a) トリクロロイソシアヌル酸は、その粒子径が $400\mu\text{m}$ 以下であり、 $75\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合が70～90重量%であって、また前記 (b) ジクロロイソシアヌル酸ナトリウムは、その粒子径が $600\mu\text{m}$ 以下であり、 $150\sim 450\mu\text{m}$ の範囲の粒子の割合が90重量%以上のものが好ましい。

更に、前記 (d) 炭酸カルシウムは、その粒子径が $15\mu\text{m}$ 以下であって、且

つ平均粒子径が $3\mu\text{m}$ 以下のものが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明は、塩素化イソシアヌル酸であるトリクロロイソシアヌル酸およびジクロロイソシアヌル酸ナトリウム無水塩を併用するものである。また、このジクロロイソシアヌル酸ナトリウム無水塩は、成形物を水と接触させた場合の崩壊剤として作用する。

即ち、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウムには、無水塩、また水和物として一水塩、および二水塩が存在するが、無水塩は水と接触すると水和反応をおこし、一水塩または二水塩に変化し、その際にジクロロイソシアヌル酸ナトリウムの粒子の体積が膨張するので、この無水塩を含む成形物が水中で崩壊する。

【0013】

本発明に用いるトリクロロイソシアヌル酸およびジクロロイソシアヌル酸ナトリウム無水塩の配合量は、各々40～50重量%であることが好ましい。

トリクロロイソシアヌル酸が50重量%より多い場合、またジクロロイソシアヌル酸ナトリウム無水塩が40重量%より少ない場合には満足すべき崩壊性が得られない。

トリクロロイソシアヌル酸が40重量%より少ない場合、またジクロロイソシアヌル酸ナトリウム無水塩が50重量%より多い場合には、崩壊性は良好であるが、成形物中の有効塩素含有量が少なくなり好ましくない。

上記配合量の範囲内で、トリクロロイソシアヌル酸とジクロロイソシアヌル酸ナトリウム無水塩の配合割合を任意に設定することにより、溶解速度と活性塩素の供給量を調整することが出来る。

【0014】

本発明に用いるトリクロロイソシアヌル酸は、粉末状のものであり、その粒子径が $400\mu\text{m}$ 以下であり、且つ $75\mu\text{m}$ 以下の粒子径が70～90重量%の割合を有するものである。

【0015】

トリクロロイソシアヌル酸の溶解速度は、その粒子径が大きく影響し、粒子径

が $400\text{ }\mu\text{m}$ 以上のものが含有していたり、 $75\sim 400\text{ }\mu\text{m}$ の割合が 30 重量%より多い場合には、トリクロロイソシアヌル酸の粒子が溶け残り、溶解速度の低下をもたらす。

また、粒子径が $75\text{ }\mu\text{m}$ 以下の割合が 90 重量%より多い場合には、成形作業中にトリクロロイソシアヌル酸の粉末が飛散し作業環境を悪化させたり、キャッピングが発生する等成形性に難点がある。

更に、トリクロロイソシアヌル酸が遅溶性にもかかわらず、粒子径が $75\text{ }\mu\text{m}$ 以下のものの割合が 70 重量%以上の割合を有する場合には、表面積が増大することに加え、酸性薬剤であるトリクロロイソシアヌル酸と、ほぼ中性で速溶性のジクロロイソシアヌル酸ナトリウムとが共存することで、両者の間に弱い中和反応が起こり、トリクロロイソシアヌル酸の溶解が促進される。

【0016】

本発明に使用するジクロロイソシアヌル酸ナトリウム無水塩は、粉末状のものであり、その粒子径が $600\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、且つ $150\sim 450\text{ }\mu\text{m}$ の粒子径が 90 重量%以上の割合を有するものである。

【0017】

このジクロロイソシアヌル酸ナトリウム無水塩は、 $600\text{ }\mu\text{m}$ より大きい粒子径のものが含有していたり、或いは $450\text{ }\mu\text{m}$ より大きい粒子の割合が 10 重量%より多くなると、得られた成形物の崩壊性が低下する。また、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有するものの割合が 10 重量%より多くなると、加圧成形性が悪くなる。

【0018】

本発明に使用する硫酸マグネシウムは、塩素化イソシアヌル酸の分解を抑制し、塩素化イソシアヌル酸成形物の保存安定性を向上させる作用を有する。その配合量は 1～5 重量%が好ましく、1 重量%より少ない場合には、成形物の保存安定性の向上が期待できず、5 重量%より多いと、成形物中の塩素化イソシアヌル酸の配合割合が少なくなり有効塩素含有量が低下してしまう。

なお、米国特許第 4149988 号公報には、硫酸マグネシウムが塩素化イソシアヌル酸の分解防止剤として使用されている例が記載されている。

【0019】

本発明に使用する炭酸カルシウムは、成形物の破壊強度（硬さ）の調整剤として作用する。即ち、炭酸カルシウムを塩素化イソシアヌル酸に配合して加圧成形すると、炭酸カルシウムを配合しない場合に比べて成形物の破壊強度を下げることができ、水に浸漬した場合に、成形物の崩壊を促進させることができる。

この場合、炭酸カルシウムの粒子径が $15\ \mu\text{m}$ より大きい、または平均粒子径が $3\ \mu\text{m}$ より大きい場合には、その配合量を多くしなければならず、その結果、塩素化イソシアヌル酸の配合割合が少なくなり有効塩素含有量が低下してしまう。

【0020】

また、その配合量が1重量%より少ない場合には、成形物の破壊強度を崩壊が促進される程度にまで下げることができず、また10重量%より多くしても崩壊速度は速くならず、却って塩素化イソシアヌル酸の配合割合が少なくなり有効塩素含有量が低下するという問題がある。

前記の粒度分布および配合割合であれば、徒に有効塩素含有量を低下させることなく、輸送中や取り扱い中に型崩れしない程度の破壊強度を有したものとすることができる。

なお、水に溶解させた際のpH調整剤として、炭酸カルシウムをトリクロロイソシアヌル酸に配合して成形物とした例は公知である（特開平7-69813号公報）。

【0021】

更に、本発明の実施においては、必要に応じてステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、タルク等の滑沢剤を添加しても差し支えない。

【0022】

本発明の成形物は、その形状に制限はなく、成形時および実用上の不都合を生じない限り任意の形状で構わないが、例えば円柱状の錠剤の場合には、通常の打錠機を使用して $500 \sim 1500\ \text{kg/cm}^2$ 程度の打錠圧下で成形することができ、またブリケットの場合には、2軸ロール方式の造粒機を使用して、ロール圧力（静圧力）4～5 tのプレス圧下で成形することができる。

【0023】

【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例で使用了原料および評価試験方法は次のとおりである。

【0024】

[原料]

- ・トリクロロイソシアヌル酸（四国化成工業製、有効塩素量 91.1%）
75～400 μm の粒子径が 16 重量%、75 μm 以下の粒子径が 84 重量% の粒度分布であるものを使用した。
- ・ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム無水塩（四国化成工業製、有効塩素量 63.5%）
450～600 μm の粒子径が 2 重量%、150～450 μm の粒子径が 93 重量%、150 μm 以下の粒子径が 5 重量% の粒度分布であるものを使用した。
- ・硫酸マグネシウム（馬居化成製、無水塩）
- ・炭酸カルシウム（日東粉化工業、「NS#100」）

粒子径が 15 μm 以下のものであって、平均粒子径が 2.12 μm であるものを使用した。

【0025】

[崩壊性試験]

2 L のビーカーに、その底部より約 10 cm の高さに 12 mesh（目開き 1.4 mm）の金網を取り付け、その金網上にサンプル 1 錠を置き、サンプルが水に充分浸かる程度まで水を入れた（水量 2 L）。攪拌子で水を緩やかに攪拌しながら、サンプルが崩壊するまでの時間を測定した。この崩壊時間が短いほど、崩壊性が優れているものと判定した。

【0026】

[溶解性試験]

前記崩壊性試験と同様にして、サンプル 1 錠を水に浸漬し、30 分経過後の水中の活性塩素濃度を測定し、その数値からサンプルの溶解率（%）を求めた。こ

の溶解率が大きいほど、速溶性に優れているものと判定した。

【0027】

[保存安定性試験]

サンプル1錠を1Lのポリ容器に入れ、相対湿度75%、温度40℃に設定した恒温恒湿機内に、1日、4日及び7日間放置した後、ポリ容器内空間部の塩素ガス濃度(ppm)をガス検知管(ガステック製)にて測定した。この塩素ガス濃度が低いほど、保存安定性に優れているものと判定した。

【0028】

[実施例1～4、比較例1～3]

トリクロロイソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム無水塩、硫酸マグネシウムおよび炭酸カルシウムを、各々表1に示した割合(重量%)で混合した後、造粒機(76.2mm幅の2軸ロール、ロールポケット寸法:直径18.5mm、深さ9mm、回転速度9rpm)を用いてロール圧力(静圧力)4～5tのプレス圧で直径18mm、重量約1.7gのブリケット状成形物を調製した。

この成形時には、ラミネーション(層状剥離)が発生することもなく、また得られた成形物の強度も充分なものであり、成形性は良好であった。

得られた成形物について、崩壊性試験及び溶解性試験を実施したところ、試験結果は表1に示したとおりであった。

【0029】

【表1】

		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
配合	TICA (*1)	48	47	46	49	100	85	50
	SDIC (*2)	50	49	48	40	—	15	50
	硫酸マグネシウム	1	1	1	1	—	—	—
	炭酸カルシウム	1	3	5	10	—	—	—
試験	崩壊時間(秒)	51	32	21	15	崩壊せず	330	60
	溶解率(%、30分後)	99.5	99.8	99.8	99.8	0.1	16.5	16.5

(*1) TICA: トリクロロイソシアヌル酸を表す。

(*2) SDIC: ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム無水塩を表す。

【0030】

表1の試験結果によれば、本発明の塩素化イソシアヌル酸成形物は、水に浸漬した時の崩壊時間が何れも60秒以内と短く、優れた崩壊性を有しており、また30分浸漬後の溶解率は、ほぼ100%であり、速溶性に優れているものと認められる。

【0031】

〔実施例5～6、比較例4〕

トリクロロイソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム無水塩、硫酸マグネシウムおよび炭酸カルシウムを各々表2に示した割合（重量%）で配合し、実施例1～4と同様にしてブリケット状成形物を調製した。

得られた成形物について保存安定性試験を実施したところ、試験結果は表2に示したとおりであった。

【0032】

【表2】

		実施例		比較例
		5	6	4
配 合	TICA (*1)	48	46	49
	SDIC (*2)	50	48	50
	硫酸マグネシウム	1	3	0
	炭酸カルシウム	1	3	1
試 験	塩素ガス濃度(1日後、ppm)	30	25	50
	" (4日後、ppm)	95	70	150
	" (7日後、ppm)	150	90	300

(*1) TICA：トリクロロイソシアヌル酸を表す。

(*2) SDIC：ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム無水塩を表す。

【0033】

表2の試験結果によれば、本発明の塩素化イソシアヌル酸成形物は、分解ガスである塩素の発生が抑制されており、保存安定性に優れているものと認められる。

【0034】

【発明の効果】

本発明の速溶性塩素化イソシアヌル酸成形物は、保存安定性および成形性に優れ、また水に浸漬した場合の崩壊性に優れ、且つ水に対する溶解速度が速いので、遊泳プール水のスーパークロリネーション等、高濃度の活性塩素を速やかに供

給すべき用途に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水に浸漬した場合の崩壊性に優れ、水に対する溶解速度が速く、高濃度の活性塩素を速やかに供給することができるものであって、且つ保存安定性および成形性に優れた塩素化イソシアヌル酸成形物を提供する

【解決手段】 (a) トリクロロイソシアヌル酸、(b) ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム無水塩、(c) 硫酸マグネシウム及び、(d) 炭酸カルシウムを配合した組成物を加圧成形することにより、速溶性塩素化イソシアヌル酸成形物を得る。

【選択図】 なし

特願2002-266472

出願人履歴情報

識別番号

[000180302]

1. 変更年月日

1997年 8月19日

[変更理由]

住所変更

住 所

香川県丸亀市土器町東八丁目537番地1

氏 名

四国化成工業株式会社